



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104629716 A

(43) 申请公布日 2015. 05. 20

(21) 申请号 201310545027. 4

C07D 277/66(2006. 01)

(22) 申请日 2013. 11. 07

C07C 211/58(2006. 01)

C07C 209/10(2006. 01)

(71) 申请人 吉林奥来德光电材料股份有限公司

地址 130000 吉林省长春市高新开发区繁荣
路 5299 号

(72) 发明人 马晓宇 李贺 彭勃

(51) Int. Cl.

C09K 11/06(2006. 01)

C07C 15/56(2006. 01)

C07C 13/62(2006. 01)

C07C 1/32(2006. 01)

C07D 209/86(2006. 01)

C07D 215/06(2006. 01)

权利要求书2页 说明书11页

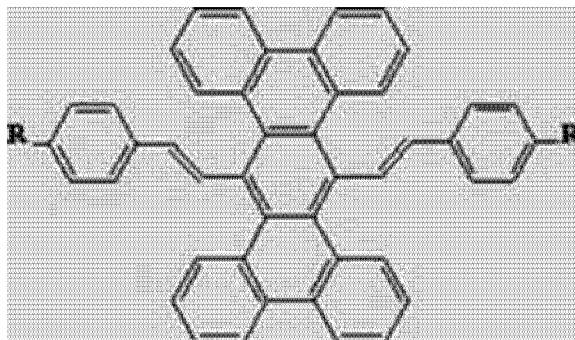
(54) 发明名称

一种高效有机发光材料及其制备和应用

(57) 摘要

本发明涉及的四苯并三苯烯烃类有机发光材料,可以用作有机电致发光器件结构中,该系列衍生物是以四苯并三苯类化合物为基础,通过在四苯并三苯上引入烯烃,继续引入芳胺,取代或无取代的稠环芳基,取代或无取代的芳族杂环基等取代基团,可以调节电子跃迁,满足对发光材料的需求,该类材料具有很高的发光效率,在稀溶液中的发光效率为 96% 左右,在薄膜中的发光效率可达到 63% 左右,表明该四苯并三苯烯烃类化合物具有高的发光效率。与四苯并三苯相比,本发明提供的四苯并三苯类有机电致发光材料的制备方法,其合成和提纯比较简单,成本低廉,可以满足工业化发展需求。产品的产率大幅度提高,纯度高, HPLC 纯度大于 98%。并且制备得到的材料能够实现效率的显著提高,在成膜性能,寿命的方面都有明显的提高。

1. 一种有机电致发光材料,其特征在于,该材料的具体结构通式如式(1)所示:



式(1)

其中,其中,R基团代表由6-50个原子构成的苯基、联苯基、萘基、芳香氨基、咪唑、取代咪唑、N-苯基、喹啉、噻唑基、噻吩基、芳香氨基、含唑结构基团、芳族杂环基、取代的芳族杂环基或苯胺系列基团。

2. 根据权利要求1所述的有机电致发光材料,其特征在于,R基团包括2-萘基、9-苯基-9H-咪唑基、9-非那烯基、9,9-二甲基芴基、2-喹啉基、2-苯并噻唑基、9-咪唑基、苯基萘胺基。

3. 根据权利要求1或2所述的有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,该制备方法的具体步骤和条件如下:

将四苯并三苯溴代烯烃类衍生物、R取代基的硼酸或者胺类化合物,按比例放入反应体系中,加入碱和催化剂,保持温度在80~110℃,恒温反应15~25小时;所有的制备原料都要进行严格的脱氧处理,保证所述制备过程在无氧条件下进行;经冷却,过滤,柱层析,重结晶,干燥后,得到所述的四苯并三苯烯烃类有机电致发光材料;

所述四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与R取代硼酸的摩尔比为1:2.5~4;所述碱为碳酸钾,所述四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与碳酸钾的摩尔比为1:1.5~3,所述溶剂为水和甲苯,甲苯与水的体积比为2:1;所述催化剂为四(三苯基膦)钯,四(三苯基膦)钯与四苯并三苯溴代烯烃类衍生物摩尔量比为0.005~0.02:1;

所述四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与R取代胺类化合物的摩尔比为1:2.2~2.4;所述碱为叔丁醇钾,所述四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与叔丁醇钾的摩尔比为2.2~2.4:1;所述溶剂为甲苯;所述催化剂为乙酸钯、三叔丁基磷,四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与乙酸钯的摩尔比为20~22:1,四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与三叔丁基磷的摩尔比为20~22:1。

4. 根据权利要求3所述的有机电致发光材料的制备方法,其特征在于,所述四苯并三苯烯烃类衍生物的制备方法为:

(1) 称取四苯并三苯类化合物用二氯甲烷溶解,加入NBS,升高温度至40℃,反应24小时,经浓缩、柱层析,得到6,13-二溴四苯并三苯化合物;

(2) 称取镁条若干,加碘引发,加入6,13-二溴四苯并三苯的四氢呋喃溶液,在冰水浴条件下,反应2小时,滴加N,N-二甲基甲酰胺,慢慢地升至室温,反应3小时,经分液、萃取、干燥、浓缩、柱层析,得到含6,13-四苯并三苯二醛;

(3) 按摩尔比为1:2.2称取含6,13-四苯并三苯二醛和4-溴苄基亚磷酸二乙酯,在-70℃条件下,加入叔丁醇钾和4-溴苄基亚磷酸二乙酯,反应1.5小时,向反应液中滴加

6, 13-四苯并三苯二醛的溶液, 反应 1.5 小时, 升至室温, 反应 2 小时后, 经分液、萃取、干燥、浓缩、重结晶, 得到四苯并三苯溴代烯烃类衍生物。

一种高效有机发光材料及其制备和应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机光电材料领域,特别涉及一种四苯并三苯烯烃类有机发光材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 有机电致发光(以下简称 OLED)及相应的研究早在 20 世纪 60 年代就开始了。1963 年 Pope 等人首先发现了有机物单晶蒽的电致发光现象,但由于技术条件的限制,其驱动电压高达 400V,未能引起广泛的关注。1987 年美国柯达公司的 C. W. Tang 等人用蒸镀 Alq₃ 和 HTM-2 制成了一种非晶膜型器件,将驱动电压降到了 20v 以内, OLED 才引起世人关注(US4356429)。这类器件由于具有高亮度,视角宽,光电响应速度快,电压低,功耗小,色彩丰富,对比度高,结构轻薄,工艺工程简单等优点,可广泛用于平面发光元件如平板显示器和面光源,因此得到了广泛地研究、开发和使用。

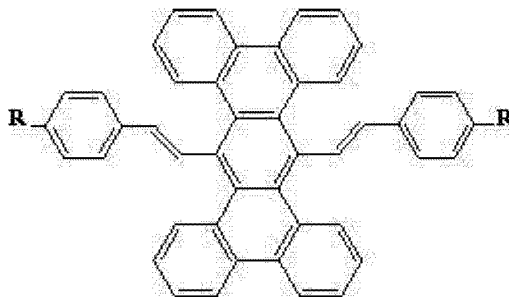
[0003] 与绿色有机电致发光器件相比,蓝色有机电致发光器件还不能够完全满足全色显示的要求。目前,蓝光有机发光材料主要集中在三芳胺体系,蒽类衍生物,咔唑衍生物,金属配合物等一些经典化合物体系,但是,现有这些蓝光有机发光材料还纯在着应用的难题,比如寿命,亮度,效率较低,无法满足产业化的需求;并且,这些材料的合成方法复杂,提纯困难,合成过程中还会用到比较有毒性的原料。因此,如何开发性能优良的蓝光有机发光材料就是当务之急。

发明内容

[0004] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种四苯并三苯烯烃类化合物、制备方法及其应用,旨在提供一种发光效率高,寿命长的有机发光材料。

[0005] 本发明的技术方案如下:

一种四苯并三苯烯烃类化合物,其中,所述四苯并三苯烯烃类化合物的分子结构通式如下:



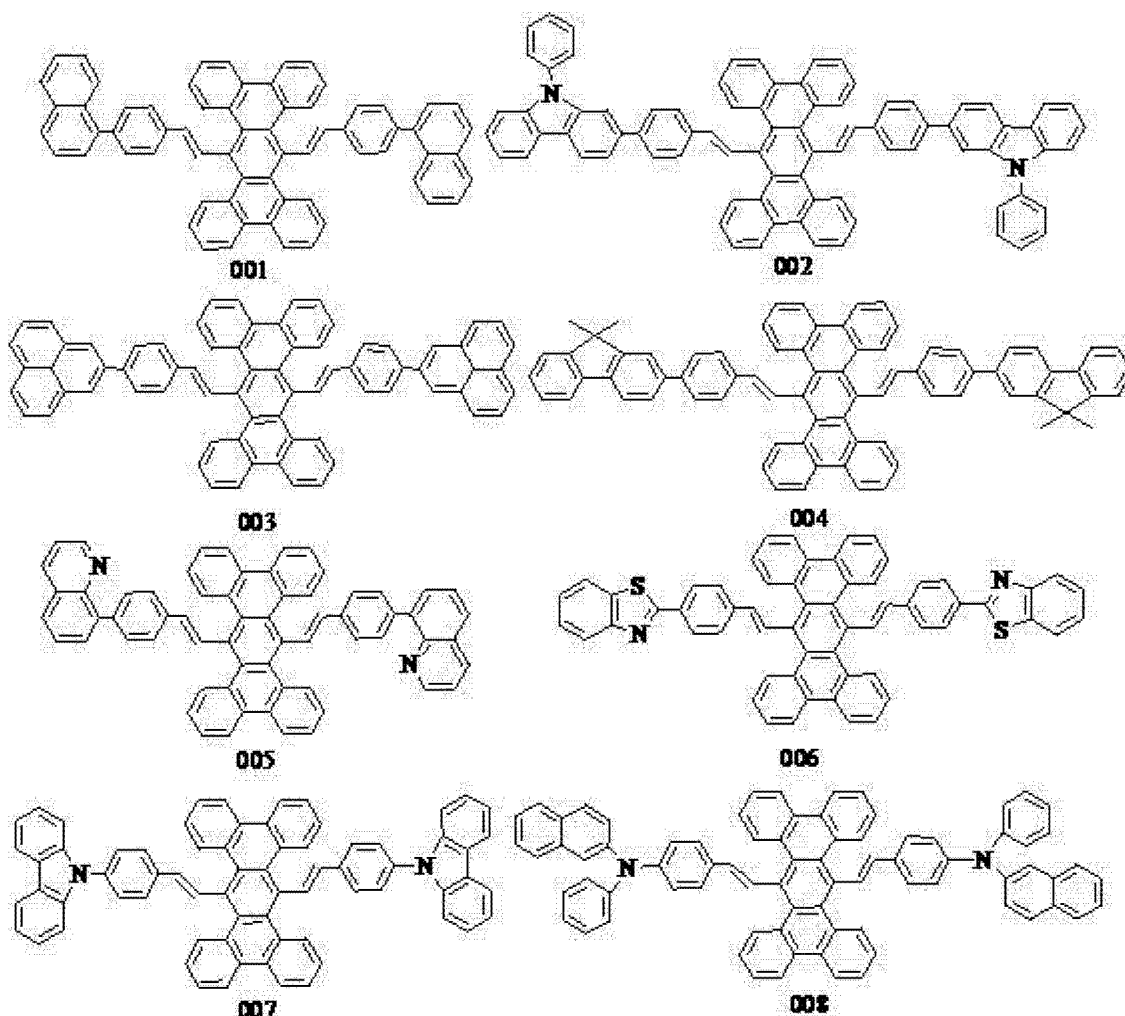
其中,R 基团代表由 6-50 个原子构成的苯基、联苯基、萘基、芳香氨基、咔唑、取代咔唑、N- 苯基、喹啉、噻唑基、噻吩基、芳香氨基、含唑结构基团、芳族杂环基、取代的芳族杂环基或苯胺系列基团。

[0006] 所述的四苯并三苯烯烃类有机发光材料,其中,所述 R 基团包括 2- 萘基、9- 苯基-9H- 咔唑基、9- 非那烯基、9,9- 二甲基芴基、2- 喹啉基、2- 苯并噻唑基、9- 咔唑基、苯基

萘胺基。

[0007] 本发明的式(1)表示的四苯并三苯烯烃有机发光材料具体实例如下,但不局限于以下实例给出的这些化合物。

[0008]



以上是一些具体化合物的分子结构式,但是本发明所提供的四苯并三苯烯烃类有机发光材料不局限于所列的分子结构式所示的化合物,凡是 R 基取代的四苯并三苯烯烃的系列化合物都包含在本发明所提供的四苯并三苯烯烃类有机发光材料内。

[0009] 本发明中还提供所述四苯并三苯烯烃类有机发光材料的制备方法,该制备方法的具体步骤和条件如下:

(1) 称取四苯并三苯类化合物用二氯甲烷溶解,加入 NBS,升高温度至 40℃,反应 24 小时,经浓缩、柱层析,得到 6,13-二溴-四苯并三苯化合物;

(2) 称取镁条若干,加碘引发,加入 6,13-二溴-四苯并三苯的四氢呋喃溶液,在冰水浴条件下,反应 2 小时,滴加 N,N-二甲基甲酰胺,慢慢地升至室温,反应 3 小时,经分液、萃取、干燥、浓缩、柱层析,得到含 6,13-四苯并三苯二醛;

(3) 按摩尔比为 1:2.2 称取含 6,13-四苯并三苯二醛和 4-溴苄基亚磷酸二乙酯,在 -70℃ 条件下,加入叔丁醇钾和 4-溴苄基亚磷酸二乙酯,反应 1.5 小时,向反应液中滴加 6,13-四苯并三苯二醛的溶液,反应 1.5 小时,升至室温,反应 2 小时后,经分液、萃取、干燥、浓缩、重结晶,得到四苯并三苯溴代烯烃类衍生物。

[0010] (4) 将四苯并三苯溴代烯烃类衍生物、R 取代基的硼酸或者胺类化合物, 按比例放入反应体系中, 加入碱和催化剂, 保持温度在 $80\sim 110^{\circ}\text{C}$, 恒温反应 $15\sim 25$ 小时。所有的制备原料都要进行严格的脱氧处理, 保证所述制备过程在无氧条件下进行。经冷却, 过滤, 柱层析, 重结晶, 干燥后, 得到所述的四苯并三苯烯烃类有机电致发光材料;

所述四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与 R 取代硼酸的摩尔比为 $1:2.5\sim 4$; 所述碱为碳酸钾, 所述四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与碳酸钾的摩尔比为 $1:1.5\sim 3$, 所述溶剂为水和甲苯, 甲苯与水的体积比为 $2:1$; 所述催化剂为四(三苯基膦)钯, 四(三苯基膦)钯与四苯并三苯溴代烯烃类衍生物摩尔量比为 $0.005\sim 0.02:1$;

所述四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与 R 取代胺类化合物的摩尔比为 $1:2.2\sim 2.4$; 所述碱为叔丁醇钾, 所述四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与叔丁醇钾的摩尔比为 $2.2\sim 2.4:1$; 所述溶剂为甲苯; 所述催化剂为乙酸钯、三叔丁基磷, 四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与乙酸钯的摩尔比为 $20\sim 22:1$, 四苯并三苯溴代烯烃类衍生物与三叔丁基磷的摩尔比为 $20\sim 22:1$ 。

[0011] 本发明的有益效果:

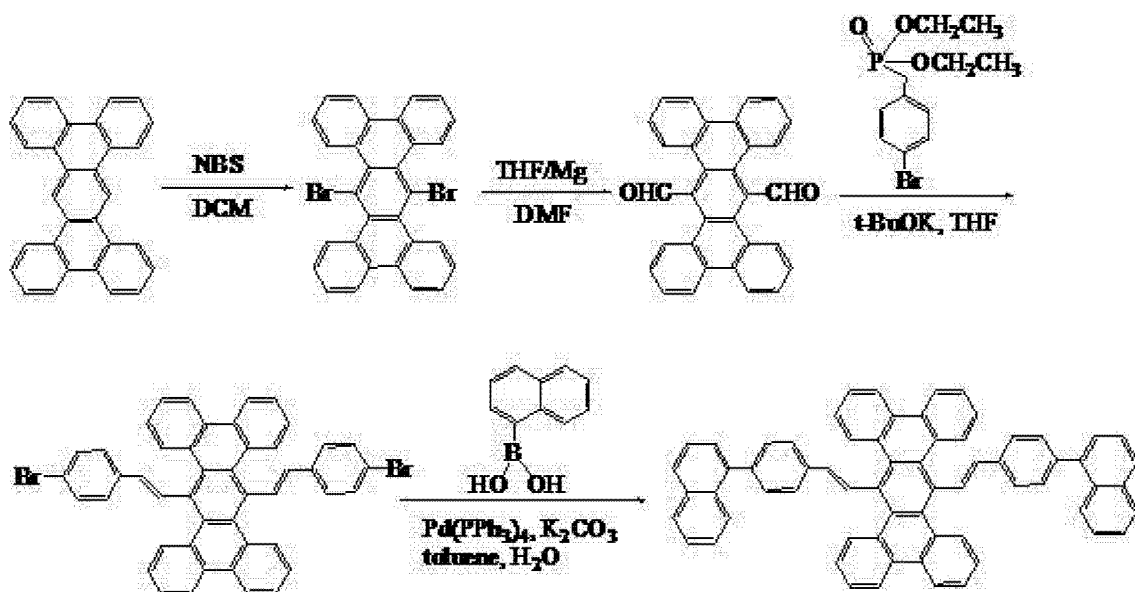
本发明制备得到的四苯并三苯烯烃类有机发光材料, 可以用作有机电致发光器件结构中, 该系列衍生物是以四苯并三苯类化合物为基础, 通过在四苯并三苯上引入烯基, 取代或无取代的稠环芳基, 取代或无取代的芳族杂环基等取代基团, 可以调节电子跃迁, 满足对发光材料的需求, 该类材料具有很高的发光效率, 在稀溶液中的发光效率为 96% 左右, 在薄膜中的发光效率可达到 63% 左右。

具体实施方式

[0012] 本发明提供的四苯并三苯烯烃类有机电致发光材料, 是以四苯并三苯类化合物、4-溴苄基亚磷酸二乙酯及 R 取代基为原料, 反应得到含有 R 取代基的四苯并三苯烯烃类化合物, 其具体合成路线如下:

实施例 1: 化合物 001 的合成

具体合成路线如下式所示:



(1) 称取四苯并三苯 37.8g , 用 200mL 二氯甲烷溶解后, 加入 NBS 39.16g , 温度升高到 40°C , 搅拌反应 24 小时, 旋干有机溶剂, 将所得的粗产品柱层析(石油醚/二氯甲烷 $=1:1$),

结果得到 41.83g 浅黄色固体 6,13-二溴四苯并三苯。

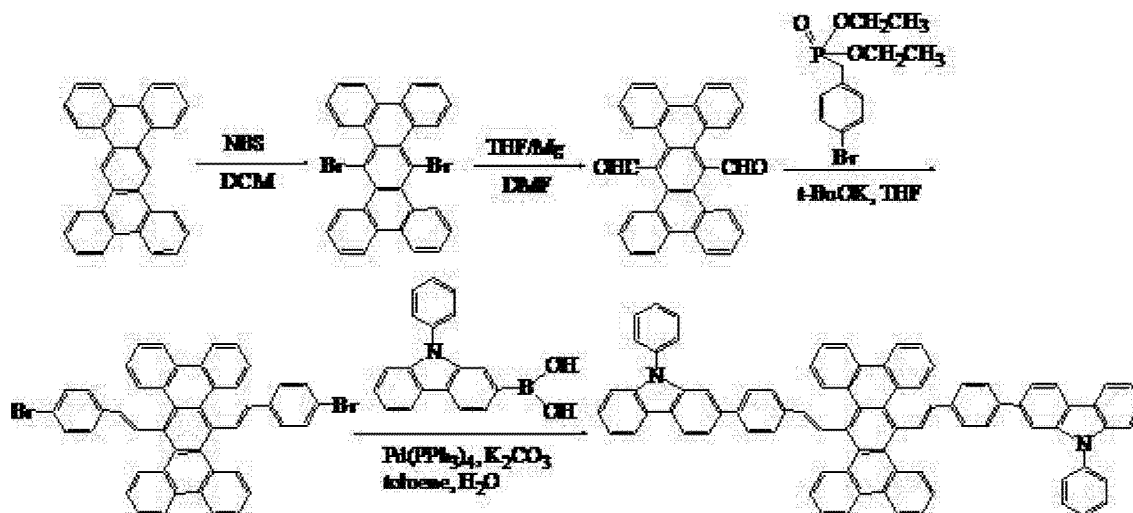
[0013] (2) 在氮气保护条件下,向三口瓶中加入无水的四氢呋喃溶液 30ml,镁条 3.74g,碘 2 粒,格氏试剂引发后,加入 41.83g 6,13-二溴四苯并三苯的无水四氢呋喃溶液 100ml,在冰水浴条件下,反应 3 小时,向该反应液中滴加 12ml 无水 N,N-二甲基甲酰胺后,然后慢慢地升至室温,继续反应 3 小时。加入 1M 盐酸,150ml 乙酸乙酯进行分液及萃取后,用蒸馏水、饱和食盐水清洗有机层,用硫酸钠干燥,浓缩,将所得的粗产物柱层析(环己烷/二氯甲烷=2/1),将所得液体旋蒸、干燥,结果得到 27.11g 米白色固体 6,13-四苯并三苯二醛。

[0014] (3) 在氮气保护条件下,加入 4-溴苄基亚磷酸二乙酯 42.16g 及四氢呋喃溶液 100ml,冷却到 -75℃ 后,加入叔丁醇钾 15.4g,反应 2 小时后,向反应液中滴加 6,13-四苯并三苯二醛的四氢呋喃溶液 20ml,继续反应 2 小时后,边搅拌边升温至室温,继续反应 2 小时。向所得的反应液中,加入蒸馏水、甲苯后分液,形成水层和有机层。用甲苯萃取该水层后,将该甲苯与有机层合并,用蒸馏水、饱和食盐水清洗,用无水硫酸钠干燥,浓缩,用甲苯重结晶,对所得的固体进行减压干燥,结果得到 34.65g 浅粉色固体四苯并三苯溴代烯烃类有机发光材料。

[0015] (4) 将萘硼酸 20.12g,四苯并三苯溴代烯烃化合物,碳酸钾 9.70g 放入三口瓶中,抽真空通氮气,在氮气保护下,加入脱氧处理甲苯和水,加入四(三苯基磷)钯 0.27g,反应升温到 100℃,反应 20 小时。冷却,抽滤,乙醇洗,分液,柱层析,重结晶,得到产品 29.3g 白色固体化合物 001,产率大于 75%。HPLC 纯度大于 99%。质谱计算值为 835.04;测试值为 835.04。元素分析:计算值为 C:94.93%;H:5.07%;测试值为 C:94.92%;H:5.08%;

实施例 2:化合物 002 的合成

具体合成路线如下式所示:



(1) 称取四苯并三苯 37.8g,用 200mL 二氯甲烷溶解后,加入 NBS 39.16g,温度升高到 40℃,搅拌反应 24 小时,旋干有机溶剂,将所得的粗产品柱层析(石油醚/二氯甲烷=1:1),结果得到 41.83g 浅黄色固体 6,13-二溴四苯并三苯。

[0016] (2) 在氮气保护条件下,向三口瓶中加入无水的四氢呋喃溶液 30ml,镁条 3.74g,碘 2 粒,格氏试剂引发后,加入 41.83g 6,13-二溴四苯并三苯的无水四氢呋喃溶液 100ml,在冰水浴条件下,反应 3 小时,向该反应液中滴加 12ml 无水 N,N-二甲基甲酰胺后,然后慢慢地升至室温,继续反应 3 小时。加入 1M 盐酸,150ml 乙酸乙酯进行分液及萃取后,用蒸馏

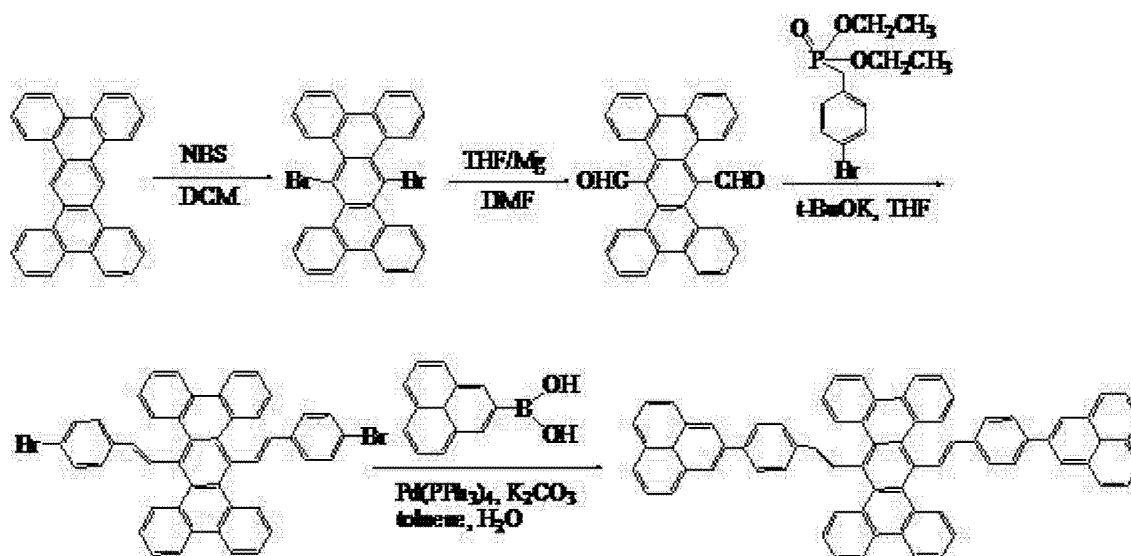
水、饱和食盐水清洗有机层,用硫酸钠干燥,浓缩,将所得的粗产物柱层析(环己烷/二氯甲烷=2/1),将所得液体旋蒸、干燥,结果得到 27.11g 米白色固体 6,13-四苯并三苯二醛。

[0017] (3) 在氮气保护条件下,加入 4-溴苄基亚磷酸二乙酯 42.16g 及四氢呋喃溶液 100ml,冷却到 -75°C 后,加入叔丁醇钾 15.4g,反应 2 小时后,向反应液中滴加 6,13-四苯并三苯二醛的四氢呋喃溶液 20ml,继续反应 2 小时后,边搅拌边升温至室温,继续反应 2 小时。向所得的反应液中,加入蒸馏水、甲苯后分液,形成水层和有机层。用甲苯萃取该水层后,将该甲苯与有机层合并,用蒸馏水、饱和食盐水清洗,用无水硫酸钠干燥,浓缩,用甲苯重结晶,对所得的固体进行减压干燥,结果得到 34.65g 浅粉色固体四苯并三苯溴代烯烃类有机发光材料。

[0018] (4) 将 N-苯基吡唑-2-硼酸 34.93g,四苯并三苯溴代烯烃化合物,碳酸钾 10.99g 放入三口瓶中,抽真空通氮气,在氮气保护下,加入脱氧处理甲苯和水,加入四(三苯基磷)钯 1.08g,反应升温到 100°C ,反应 28 小时。冷却,抽滤,乙醇洗,分液,柱层析,重结晶,得到产品 34.89g 米白色固体化合物 002,产率大于 70%。HPLC 纯度大于 99%。质谱计算值为 1065.30;测试值为 1065.31。元素分析:计算值为 C:92.45%;H:4.92%;N:2.63%。测试值为 C:94.44%;H:4.93%;N:2.63%;

实施例 3:化合物 003 的合成

具体合成路线如下式所示:



(1) 称取四苯并三苯 37.8g,用 200mL 二氯甲烷溶解后,加入 NBS 39.16g,温度升高到 40°C ,搅拌反应 24 小时,旋干有机溶剂,将所得的粗产品柱层析(石油醚/二氯甲烷=1:1),结果得到 41.83g 浅黄色固体 6,13-二溴四苯并三苯。

[0019] (2) 在氮气保护条件下,向三口瓶中加入无水的四氢呋喃溶液 30ml,镁条 3.74g,碘 2 粒,格氏试剂引发后,加入 41.83g 6,13-二溴四苯并三苯的无水四氢呋喃溶液 100ml,在冰水浴条件下,反应 3 小时,向该反应液中滴加 12ml 无水 N,N-二甲基甲酰胺后,然后慢慢地升至室温,继续反应 3 小时。加入 1M 盐酸,150ml 乙酸乙酯进行分液及萃取后,用蒸馏水、饱和食盐水清洗有机层,用硫酸钠干燥,浓缩,将所得的粗产物柱层析(环己烷/二氯甲烷=2/1),将所得液体旋蒸、干燥,结果得到 27.11g 米白色固体 6,13-四苯并三苯二醛。

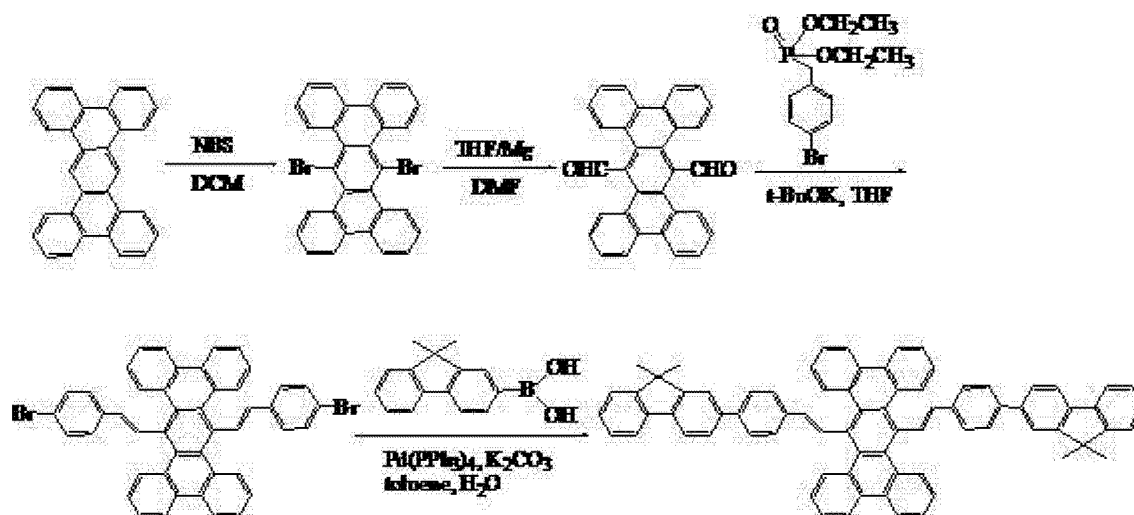
[0020] (3) 在氮气保护条件下,加入 4-溴苄基亚磷酸二乙酯 42.16g 及四氢呋喃溶液

100ml,冷却到 -75°C 后,加入叔丁醇钾 15.4g,反应 2 小时后,向反应液中滴加 6,13-四苯并三苯二醛的四氢呋喃溶液 20ml,继续反应 2 小时后,边搅拌边升温至室温,继续反应 2 小时。向所得的反应液中,加入蒸馏水、甲苯后分液,形成水层和有机层。用甲苯萃取该水层后,将该甲苯与有机层合并,用蒸馏水、饱和食盐水清洗,用无水硫酸钠干燥,浓缩,用甲苯重结晶,对所得的固体进行减压干燥,结果得到 34.65g 浅粉色固体四苯并三苯溴代烯烃类有机发光材料。

[0021] (4) 将非那烯硼酸 29.48g,四苯并三苯溴代烯烃化合物,碳酸钾 12.93g 放入三口瓶中,抽真空通氮气,在氮气保护下,加入脱氧处理甲苯和水,加入四(三苯基膦)钯 0.54g,反应升温到 100°C ,反应 22 小时。冷却,抽滤,乙醇洗,分液,柱层析,重结晶,得到产品 30.27g 米白色固体化合物 003,产率大于 70%。HPLC 纯度大于 99%。质谱计算值为 911.14;测试值为 911.16。元素分析:计算值为 C:94.91%;H:5.09%;测试值为 C:94.90%;H:5.10%;

实施例 4:化合物 004 的合成

具体合成路线如下式所示:



(1) 称取四苯并三苯 37.8g,用 200mL 二氯甲烷溶解后,加入 NBS 39.16g,温度升高到 40°C ,搅拌反应 24 小时,旋干有机溶剂,将所得的粗产品柱层析(石油醚/二氯甲烷=1:1),结果得到 41.83g 浅黄色固体 6,13-二溴四苯并三苯。

[0022] (2) 在氮气保护条件下,向三口瓶中加入无水的四氢呋喃溶液 30ml,镁条 3.74g,碘 2 粒,格氏试剂引发后,加入 41.83g 6,13-二溴四苯并三苯的无水四氢呋喃溶液 100ml,在冰水浴条件下,反应 3 小时,向该反应液中滴加 12ml 无水 N,N-二甲基甲酰胺后,然后慢慢地升至室温,继续反应 3 小时。加入 1M 盐酸,150ml 乙酸乙酯进行分液及萃取后,用蒸馏水、饱和食盐水清洗有机层,用硫酸钠干燥,浓缩,将所得的粗产物柱层析(环己烷/二氯甲烷=2/1),将所得液体旋蒸、干燥,结果得到 27.11g 米白色固体 6,13-四苯并三苯二醛。

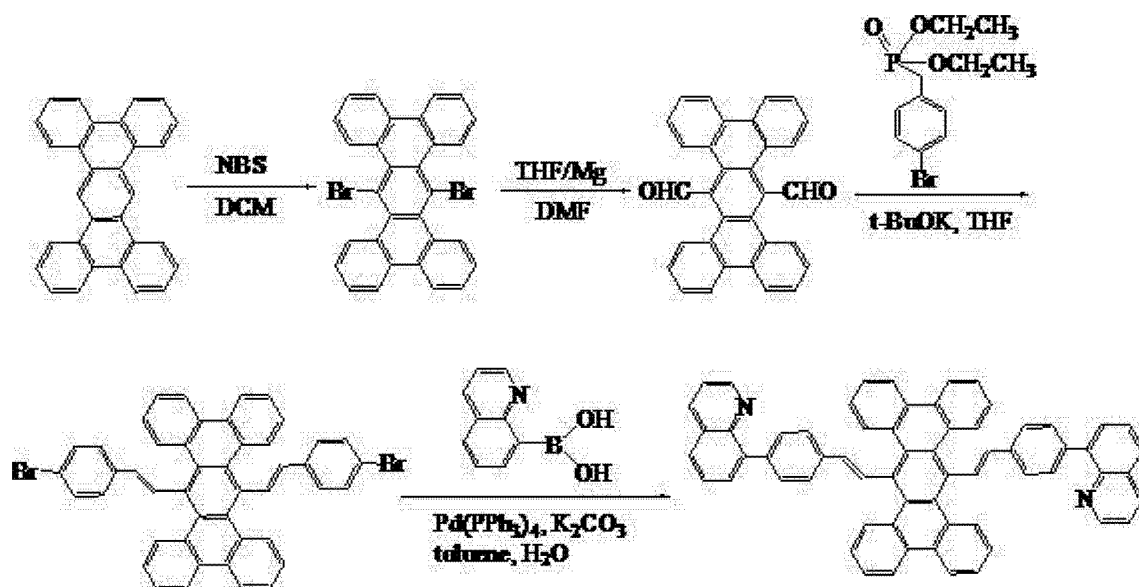
[0023] (3) 在氮气保护条件下,加入 4-溴苄基亚磷酸二乙酯 42.16g 及四氢呋喃溶液 100ml,冷却到 -75°C 后,加入叔丁醇钾 15.4g,反应 2 小时后,向反应液中滴加 6,13-四苯并三苯二醛的四氢呋喃溶液 20ml,继续反应 2 小时后,边搅拌边升温至室温,继续反应 2 小时。向所得的反应液中,加入蒸馏水、甲苯后分液,形成水层和有机层。用甲苯萃取该水层后,将该甲苯与有机层合并,用蒸馏水、饱和食盐水清洗,用无水硫酸钠干燥,浓缩,用甲苯重结晶,对所得的固体进行减压干燥,结果得到 34.65g 浅粉色固体四苯并三苯溴代烯烃类有机

发光材料。

[0024] (4)将 9,9-二甲基芴硼酸 37.88g,四苯并三苯溴代烯烃化合物,碳酸钾 15.52g 放入三口瓶中,抽真空通氮气,在氮气保护下,加入脱氧处理甲苯和水,加入四(三苯基膦)钯 0.76g,反应升温到 100℃,反应 24 小时。冷却,抽滤,乙醇洗,分液,柱层析,重结晶,得到产品 31.68g 米白色固体化合物 004,产率大于 70%。HPLC 纯度大于 98%。质谱计算值为 967.24;测试值为 967.22。元素分析:计算值为 C:94.37%;H:5.63%;测试值为 C:94.38%;H:5.62%;

实施例 5:化合物 005 的合成

具体合成路线如下式所示:



(1)称取四苯并三苯 37.8g,用 200mL 二氯甲烷溶解后,加入 NBS 39.16g,温度升高到 40℃,搅拌反应 24 小时,旋干有机溶剂,将所得的粗产品柱层析(石油醚/二氯甲烷=1:1),结果得到 41.83g 浅黄色固体 6,13-二溴四苯并三苯。

[0025] (2)在氮气保护条件下,向三口瓶中加入无水的四氢呋喃溶液 30ml,镁条 3.74g,碘 2 粒,格氏试剂引发后,加入 41.83g 6,13-二溴四苯并三苯的无水四氢呋喃溶液 100ml,在冰水浴条件下,反应 3 小时,向该反应液中滴加 12ml 无水 N,N-二甲基甲酰胺后,然后慢慢地升至室温,继续反应 3 小时。加入 1M 盐酸,150ml 乙酸乙酯进行分液及萃取后,用蒸馏水、饱和食盐水清洗有机层,用硫酸钠干燥,浓缩,将所得的粗产物柱层析(环己烷/二氯甲烷=2/1),将所得液体旋蒸、干燥,结果得到 27.11g 米白色固体 6,13-四苯并三苯二醛。

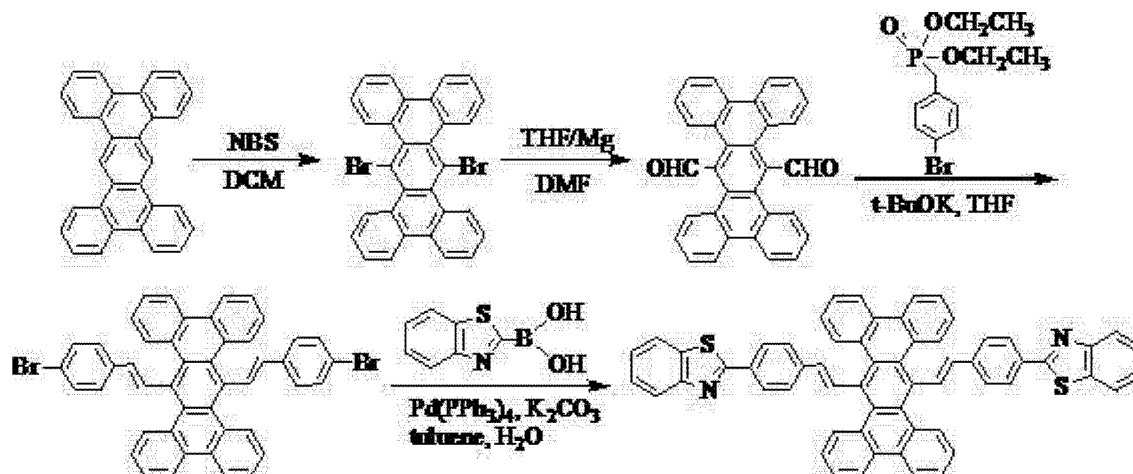
[0026] (3)在氮气保护条件下,加入 4-溴苄基亚磷酸二乙酯 42.16g 及四氢呋喃溶液 100ml,冷却到 -75℃后,加入叔丁醇钾 15.4g,反应 2 小时后,向反应液中滴加 6,13-四苯并三苯二醛的四氢呋喃溶液 20ml,继续反应 2 小时后,边搅拌边升温至室温,继续反应 2 小时。向所得的反应液中,加入蒸馏水、甲苯后分液,形成水层和有机层。用甲苯萃取该水层后,将该甲苯与有机层合并,用蒸馏水、饱和食盐水清洗,用无水硫酸钠干燥,浓缩,用甲苯重结晶,对所得的固体进行减压干燥,结果得到 34.65g 浅粉色固体四苯并三苯溴代烯烃类有机发光材料。

[0027] (4)将 8-喹啉硼酸 22.66g,四苯并三苯溴代烯烃化合物,碳酸钾 11.64g 放入三口瓶中,抽真空通氮气,在氮气保护下,加入脱氧处理甲苯和水,加入四(三苯基膦)钯 0.43g,反应升温到 100℃,反应 20 小时。冷却,抽滤,乙醇洗,分液,柱层析,重结晶,得到产品

29. 37g 浅粉色固体化合物 005, 产率大于 75%。HPLC 纯度大于 99%。质谱计算值为 837.02 ; 测试值为 837.01。元素分析 : 计算值为 C : 91.84% ; H : 4.82% ; N : 3.35% ; 测试值为 C : 91.84% ; H : 4.83% ; N : 3.34% ;

实施例 6 : 化合物 006 的合成

具体合成路线如下式所示 :



(1) 称取四苯并三苯 37.8g, 用 200mL 二氯甲烷溶解后, 加入 NBS 39.16g, 温度升高到 40℃, 搅拌反应 24 小时, 旋干有机溶剂, 将所得的粗产品柱层析(石油醚 / 二氯甲烷 = 1:1), 结果得到 41.83g 浅黄色固体 6,13-二溴四苯并三苯。

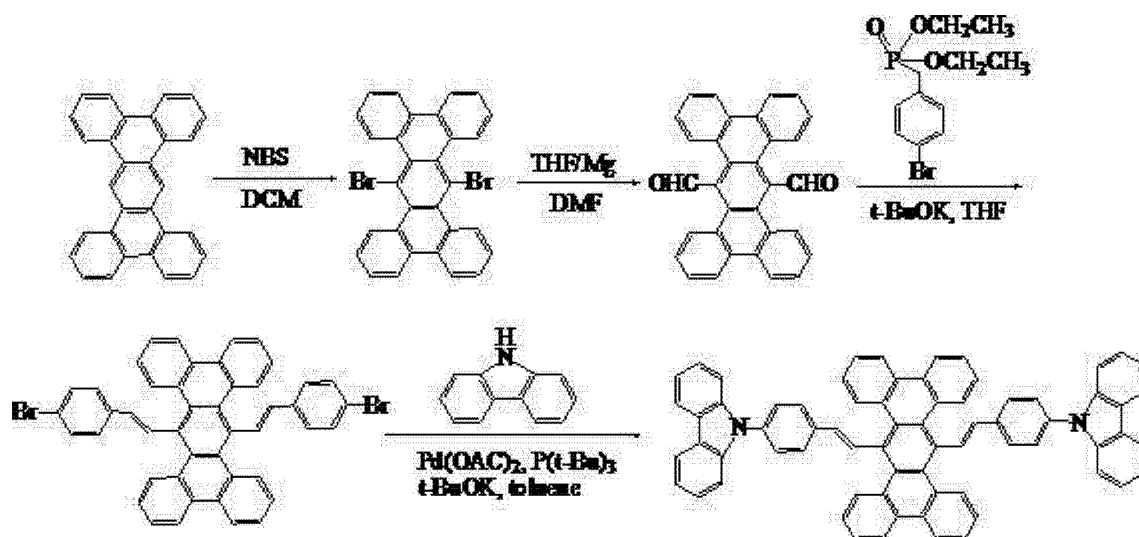
[0028] (2) 在氮气保护条件下, 向三口瓶中加入无水的四氢呋喃溶液 30mL, 镁条 3.74g, 碘 2 粒, 格氏试剂引发后, 加入 41.83g 6,13-二溴四苯并三苯的无水四氢呋喃溶液 100mL, 在冰水浴条件下, 反应 3 小时, 向该反应液中滴加 12mL 无水 N,N-二甲基甲酰胺后, 然后慢慢地升至室温, 继续反应 3 小时。加入 1M 盐酸, 150mL 乙酸乙酯进行分液及萃取后, 用蒸馏水、饱和食盐水清洗有机层, 用硫酸钠干燥, 浓缩, 将所得的粗产物柱层析(环己烷 / 二氯甲烷 = 2/1), 将所得液体旋蒸、干燥, 结果得到 27.11g 米白色固体 6,13-四苯并三苯二醛。

[0029] (3) 在氮气保护条件下, 加入 4-溴苄基亚磷酸二乙酯 42.16g 及四氢呋喃溶液 100mL, 冷却到 -75℃ 后, 加入叔丁醇钾 15.4g, 反应 2 小时后, 向反应液中滴加 6,13-四苯并三苯二醛的四氢呋喃溶液 20mL, 继续反应 2 小时后, 边搅拌边升温至室温, 继续反应 2 小时。向所得的反应液中, 加入蒸馏水、甲苯后分液, 形成水层和有机层。用甲苯萃取该水层后, 将该甲苯与有机层合并, 用蒸馏水、饱和食盐水清洗, 用无水硫酸钠干燥, 浓缩, 用甲苯重结晶, 对所得的固体进行减压干燥, 结果得到 34.65g 浅粉色固体四苯并三苯溴代烯烃类有机发光材料。

[0030] (4) 1,3-苯并噻唑-2-硼酸 26.80g, 四苯并三苯溴代烯烃化合物, 碳酸钾 12.93g 放入三口瓶中, 抽真空通氮气, 在氮气保护下, 加入脱氧处理甲苯和水, 加入四(三苯基膦)钯 0.65g, 反应升温到 100℃, 反应 26 小时。冷却, 抽滤, 乙醇洗, 分液, 柱层析, 重结晶, 得到产品 29.80g 浅黄色固体化合物 006, 产率大于 75%。HPLC 纯度大于 99%。质谱计算值为 849.07 ; 测试值为 819.06。元素分析 : 计算值为 C : 84.87% ; H : 4.27% ; N : 3.30% ; S : 7.55% ; 测试值为 C : 84.86% ; H : 4.28% ; N : 3.31% ; S : 7.54% ;

实施例 7 : 化合物 007 的合成

具体合成路线如下式所示 :



(1) 称取四苯并三苯 37.8g, 用 200mL 二氯甲烷溶解后, 加入 NBS 39.16g, 温度升高到 40℃, 搅拌反应 24 小时, 旋干有机溶剂, 将所得的粗产品柱层析(石油醚 / 二氯甲烷 =1:1), 结果得到 41.83g 浅黄色固体 6,13-二溴四苯并三苯。

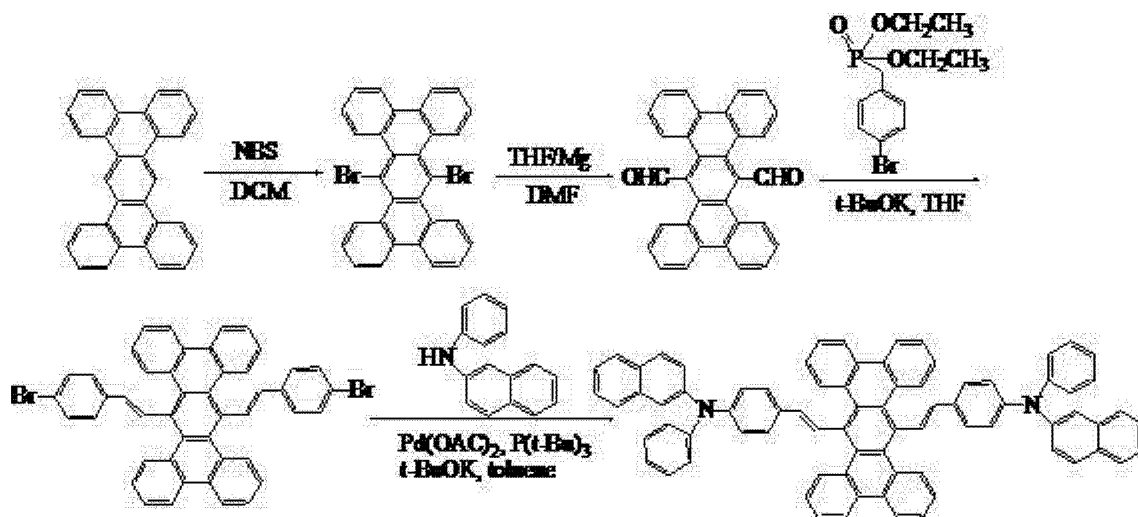
[0031] (2) 在氮气保护条件下, 向三口瓶中加入无水的四氢呋喃溶液 30ml, 镁条 3.74g, 碘 2 粒, 格氏试剂引发后, 加入 41.83g 6,13-二溴四苯并三苯的无水四氢呋喃溶液 100ml, 在冰水浴条件下, 反应 3 小时, 向该反应液中滴加 12ml 无水 N,N-二甲基甲酰胺后, 然后慢慢地升至室温, 继续反应 3 小时。加入 1M 盐酸, 150ml 乙酸乙酯进行分液及萃取后, 用蒸馏水、饱和食盐水清洗有机层, 用硫酸钠干燥, 浓缩, 将所得的粗产物柱层析(环己烷 / 二氯甲烷 =2/1), 将所得液体旋蒸、干燥, 结果得到 27.11g 米白色固体 6,13-四苯并三苯二醛。

[0032] (3) 在氮气保护条件下, 加入 4-溴苄基亚磷酸二乙酯 42.16g 及四氢呋喃溶液 100ml, 冷却到 -75℃后, 加入叔丁醇钾 15.4g, 反应 2 小时后, 向反应液中滴加 6,13-四苯并三苯二醛的四氢呋喃溶液 20ml, 继续反应 2 小时后, 边搅拌边升温至室温, 继续反应 2 小时。向所得的反应液中, 加入蒸馏水、甲苯后分液, 形成水层和有机层。用甲苯萃取该水层后, 将该甲苯与有机层合并, 用蒸馏水、饱和食盐水清洗, 用无水硫酸钠干燥, 浓缩, 用甲苯重结晶, 对所得的固体进行减压干燥, 结果得到 34.65g 浅粉色固体四苯并三苯溴代烯烃类有机发光材料。

[0033] (4) 将上述中间体及咔唑 17.21g, 叔丁醇钾 11.55g, 乙酸钼(II) 0.48g, 三叔丁基磷 0.43g, 用 150ml 甲苯溶解, 在氮气保护下, 于 110℃反应 20 小时。过滤反应溶液, 用硅胶色谱精制得到的粗产物, 再用甲苯对得到的固体进行重结晶, 干燥, 得到 31.19g 浅黄色固体化合物 007, 产率 70% 以上, HPLC 纯度大于 99%。质谱: 计算值为 913.11; 测试值为 913.13。元素分析: 计算值为 C: 92.08%; H: 4.86%; N: 3.07%; 测试值为 C: 92.06%; H: 4.87%; N: 3.08%。

[0034] 实施例 8: 化合物 008 的合成

具体合成路线如下式所示:



(1) 称取四苯并三苯 37.8g, 用 200mL 二氯甲烷溶解后, 加入 NBS 39.16g, 温度升高到 40℃, 搅拌反应 24 小时, 旋干有机溶剂, 将所得的粗产品柱层析(石油醚 / 二氯甲烷 =1:1), 结果得到 41.83g 浅黄色固体 6,13-二溴四苯并三苯。

[0035] (2) 在氮气保护条件下, 向三口瓶中加入无水的四氢呋喃溶液 30ml, 镁条 3.74g, 碘 2 粒, 格氏试剂引发后, 加入 41.83g 6,13-二溴四苯并三苯的无水四氢呋喃溶液 100ml, 在冰水浴条件下, 反应 3 小时, 向该反应液中滴加 12ml 无水 N,N-二甲基甲酰胺后, 然后慢慢地升至室温, 继续反应 3 小时。加入 1M 盐酸, 150ml 乙酸乙酯进行分液及萃取后, 用蒸馏水、饱和食盐水清洗有机层, 用硫酸钠干燥, 浓缩, 将所得的粗产物柱层析(环己烷 / 二氯甲烷 =2/1), 将所得液体旋蒸、干燥, 结果得到 27.11g 米白色固体 6,13-四苯并三苯二醛。

[0036] (3) 在氮气保护条件下, 加入 4-溴苄基亚磷酸二乙酯 42.16g 及四氢呋喃溶液 100ml, 冷却到 -75℃ 后, 加入叔丁醇钾 15.4g, 反应 2 小时后, 向反应液中滴加 6,13-四苯并三苯二醛的四氢呋喃溶液 20ml, 继续反应 2 小时后, 边搅拌边升温至室温, 继续反应 2 小时。向所得的反应液中, 加入蒸馏水、甲苯后分液, 形成水层和有机层。用甲苯萃取该水层后, 将该甲苯与有机层合并, 用蒸馏水、饱和食盐水清洗, 用无水硫酸钠干燥, 浓缩, 用甲苯重结晶, 对所得的固体进行减压干燥, 结果得到 34.65g 浅粉色固体四苯并三苯溴代烯烃类有机发光材料。

[0037] (4) 将上述中间体及 2-萘基苯基胺 24.62g, 叔丁醇钾 12.60g, 乙酸铯(II) 0.53g, 三叔丁基磷 0.47g, 用 200ml 甲苯溶解, 在氮气保护下, 于 120℃ 反应 24 小时。过滤反应溶液, 用硅胶色谱精制得到的粗产物, 再用甲苯对得到的固体进行重结晶, 干燥, 得到 33.32g 浅粉色固体化合物 008, 产率 70% 以上, HPLC 纯度大于 98%。质谱: 计算值为 1017.26; 测试值为 1017.25。元素分析: 计算值为 C: 92.09%; H: 5.15%; N: 2.75%; 测试值为 C: 92.10%; H: 5.16%; N: 2.77%。

[0038] 应用实例

分别将对对比样品四苯并三苯和样品 001-008 配制成浓度为 1×10^{-6} mol/L 的稀溶液, 使用 Edinburgh-FLS920 (稳态 / 瞬态荧光光谱仪) 设备使用旋涂法将溶液制作成薄膜, 分别测试上述稀溶液和薄膜的发光效率, 具体数据如表 1。

[0039] 表 1 实施例中获得化合物 001-008 的发光率

样品	稀溶液中的发光效率	薄膜中的发光效率	HLPC 纯度
对比样品	91%	55%	>99%
化合物 001	96%	62%	>99%
化合物 002	95%	60%	>99%
化合物 003	96%	58%	>99%
化合物 004	92%	61%	>98%
化合物 005	96%	63%	>99%
化合物 006	95%	62%	>99%
化合物 007	94%	62%	>98%
化合物 008	96%	60%	>99%

从表 1 的数据可以看出,对比样品四苯并三苯在稀溶液中的发光效率为 91%,薄膜中的发光效率为 55%;而本发明实施例合成的四苯并三苯类化合物在稀溶液中的发光效率最高达到 96%,薄膜中的发光效率最高达到 63%。即本发明提供的四苯并三苯类化合物在稀溶液中的发光效率、薄膜中的发光效率都有明显提高。通过数据比较,我们发现本发明提供的有机电致发光材料是一类发光效率较高的材料,能够满足 OLED 的要求,有非常好的应用前景。

[0040] 显然,上述实施例仅仅是为清楚地说明所作的举例,而并非对实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以做出其它不同形式的变化或变动。这里无需也无法对所有的实施方式予以穷举。而由此所引伸出的显而易见的变化或变动仍处于本发明创造的保护范围之内。

专利名称(译)	一种高效有机发光材料及其制备和应用		
公开(公告)号	CN104629716A	公开(公告)日	2015-05-20
申请号	CN201310545027.4	申请日	2013-11-07
[标]申请(专利权)人(译)	吉林奥来德光电材料股份有限公司		
申请(专利权)人(译)	吉林奥来德光电材料股份有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	吉林奥来德光电材料股份有限公司		
[标]发明人	马晓宇 李贺 彭勃		
发明人	马晓宇 李贺 彭勃		
IPC分类号	C09K11/06 C07C15/56 C07C13/62 C07C1/32 C07D209/86 C07D215/06 C07D277/66 C07C211/58 C07C209/10		
其他公开文献	CN104629716B		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及的四苯并三苯烯类有机发光材料，可以用作有机电致发光器件结构中，该系列衍生物是以四苯并三苯类化合物为基础，通过在四苯并三苯上引入烯烃，继续引入芳胺，取代或无取代的稠环芳基，取代或无取代的芳族杂环基等取代基团，可以调节电子跃迁，满足对发光材料的需求，该类材料具有很高的发光效率，在稀溶液中的发光效率为96%左右，在薄膜中的发光效率可达到63%左右，表明该四苯并三苯烯类化合物具有高的发光效率。与四苯并三苯相比，本发明提供的四苯并三苯类有机电致发光材料的制备方法，其合成和提纯比较简单，成本低廉，可以满足工业化发展需求。产品的产率大幅度提高，纯度高，HPLC纯度大于98%。并且制备得到的材料能够实现效率的显著提高，在成膜性能，寿命的方面都有明显的提高。

